

Journal of Organometallic Chemistry, 190 (1980) 371–379
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPARAISON DES EFFETS ELECTRONIQUES DES LIGANDS A DEUX ELECTRONS CX (X = O, S, Se) DANS DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DU TYPE $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$

J.Y. SAILLARD, D. GRANDJEAN,

*Laboratoire de Cristallogénie, Université de Rennes-Beaulieu, Avenue du Général Leclerc,
 35042 Rennes Cedex (France)*

P. CAILLET,

*Laboratoire de Chimie Minérale B, Associé au C.N.R.S., L.A. No. 254, Université de
 Rennes-Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex (France)*

A. LE BEUZE

*Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Rennes-Beaulieu, Avenue du Général Leclerc,
 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 17 octobre 1979)

Summary

Structural and spectroscopic (IR, Raman) results concerning the organometallic complexes $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$ (X = O, S, Se) and theoretical calculations allow the comparison of electronic effects of CO, CS and CSe ligands. The strength of the ligand–metal bond and the overall electron-withdrawing ability are higher for Se than for S and O, the largest variation being between S and O. This overall effect results in better σ -electron-repelling and π -electron-withdrawing abilities for Se than for S and O. Consequences of substituting one CO by CS or CSe in $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ are analysed in terms of molecular coordination. In particular $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CS})$ deformations and Cr–C (ring) bond variation are discussed. Some comparisons are made with phosphine-chromium complexes.

Résumé

Des résultats structuraux et spectroscopiques (IR, Raman) ainsi que des calculs théoriques concernant les complexes $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$ (X = O, S, Se) permettent la comparaison des effets électroniques des ligands CO, CS, CSe. La force de la liaison ligand–métal et le caractère globalement électroattracteur du ligand sont plus importants pour Se que pour S et pour O, la plus grande différence étant entre S et O. Cet effet global est la conséquence d'un caractère à la fois plus donneur σ et plus attracteur π pour Se que pour S et pour O. Les

conséquences de la substitution d'un CO par CS ou CSe dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$, sont discutées en terme de coordination moléculaire, particulièrement les déformations du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$ et les modifications dans la liaison Cr—cycle. Des comparaisons sont faites avec le complexe analogue à ligand phosphine.

Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des dérivés du benzène chrome tricarbonyle nous nous sommes intéressés à l'effet de substitution d'un groupement carbonyle par un autre ligand à deux électrons de type CX (X = S, Se). En effet, la comparaison des effets électroniques des ligands isoélectroniques CX (X = O, S, Se) dans les complexes organométalliques n'a à ce jour fait l'objet que de quelques études expérimentales et théoriques, parfois contradictoires [1–6]. Ces travaux ne concernent d'ailleurs que CO et CS, le ligand CSe restant encore peu connu [7]. Nous avons entrepris l'étude des complexes de type $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$ (X = O, composé I; X = S, composé II; X = Se, composé III). Des résultats partiels obtenus par diffraction X et spectroscopie de vibration ont déjà été publiés [8–10, 12–14]; avec des données supplémentaires obtenues par des calculs théoriques LCAO-MO-SCF sur les ligands CO, CS, CSe d'une part et sur les complexes I et II d'autre part, nous proposons ici une interprétation globale des résultats.

Partie expérimentale

La Fig. 1 rappelle la structure moléculaire déterminée par diffraction X [8–10] pour les trois complexes étudiés. Ils cristallisent dans la même conformation éclipsée du trépied et dans le même environnement intermoléculaire. Une étude théorique conformationnelle concernant les dérivés du benzène chrome tricarbonyle [11] montre que pour les dérivés II et III, il y a, du point de vue énergétique, deux conformations également privilégiées: celle où la liaison Cr—C(X) éclipse l'atome C(5) et celle où elle éclipse l'atome C(9). Nous avons montré [10] qu'à l'état solide l'environnement cristallin favorise la première de ces conformations. Les principales caractéristiques géométriques sont résumées dans le Tableau 1.

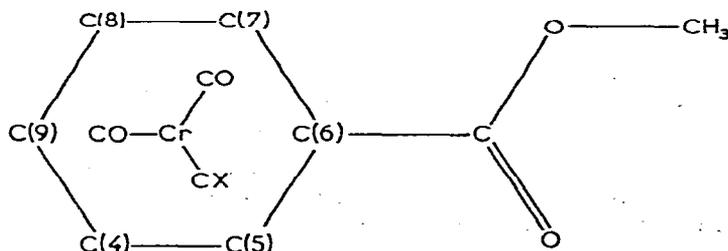


Fig. 1. Conformation moléculaire cristalline de $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$ (X = O, S, Se).

TABLEAU I

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISONS (°) POUR LES COMPOSES $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_7(\text{CO})_2\text{L}$ (L = CO, CS, CSe, PPh₃);
 LES ECARTS-TYPES SONT INDIQUEES ENTRE PARENTHESES

	Composé I	Composé II	Composé III	$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_7(\text{CO})_2\text{P}(\text{Ph})_3$ (Réf. 23)
Ct-C(X)	1.849(2)	1.797(2)	1.786(11)	
Ct-C(O) ^a	1.841(3)	1.848(3)	1.862(12)	1.823(4)
C-X	1.836(3)	1.839(3) ^a	1.728(10)	
	1.148(3)	1.570(2)		
C-O ^a	1.161(4)	1.157(3)	1.150(16)	1.165(4)
	1.155(4)	1.158(4) ^a		
Ct-cycle	1.714(1)	1.730(1)	1.742(1)	1.695(1)
Ct-C(cycle) ^a	2.217(2)	2.226(2)	2.232(12)	2.198(4)
C(cycle)-C(cycle) ^a	1.407(4)	1.401(4)	1.395(18)	1.399(6)
C(O)-Ct-C(O)	88.47(14)	90.86(14)	90.96(57)	85.3(1)
C(O)-Ct-C(X) ^a	88.01(14)	85.70(13)	84.94(53)	90.1(1) [C(O)-Ct-P]
C(cycle)-C(cycle)-C(cycle) ^a	119.98(19)	119.98(19)	119.99(87)	119.9(3)

^a. Valeur moyenne.

TABLEAU 2
VALEURS DES CONSTANTES DE FORCE^a

	CO	CS	CSe
$\nu(\text{Cr}-\text{CX})$	2.10(1.04) ^b	2.50(1.24)	2.70(1.34)
$\nu(\text{CX})$	15.40(2.33)	7.15(1.90)	5.90(1.79)
δ et δ' (Cr-C-X)	0.84	0.84	0.84
$\delta(\text{CX}-\text{Cr}-\text{CO})$	0.40	0.60	0.60
$\nu(\text{Cr}-\text{C}(\text{cycle}))$	0.70	0.70	0.65
$\nu(\text{Cr}-\text{CO})$ ^c	2.20(1.09)	2.10(1.04)	2.00(0.99)
$\nu(\text{CO})$	14.85(2.27)	15.42(2.34)	15.65(2.37)
$\nu(\text{CrC}_i), \nu(\text{C}_j\text{O})$	-0.13	-0.10	-0.07

^a Les constantes de force de valence sont exprimées en $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$, celles de déformation en $\text{mdyn } \text{Å rad}^{-2}$.
^b Ordres de liaisons calculées selon la formule de Siebert [15]. ^c Dans $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\nu(\text{Cr}-\text{CO})$ 2.10; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 17.04 [24].

Bien que les résultats concernant les modes de vibration et les attributions de fréquence observées par infra-rouge et Raman aient déjà été publiés [12-14] nous avons effectué, après l'affinement de la structure du dérivé I un nouveau calcul de l'ensemble des champs de force afin d'obtenir la même précision pour les trois composés. Les valeurs des principales constantes de forces sont indiquées dans le Tableau 2 qui précise également les ordres de liaison calculés selon la formule de Siebert [15].

Des calculs *ab initio* ont été effectués sur les ligands CO, CS et CSe aux distances correspondant aux molécules libres et complexées à l'aide du programme POLYATOM/2 [16] en utilisant une base de gaussiennes de type double ζ (à l'exception des fonctions 3*d* du soufre et 4*d* du sélénium): Pour C, O, N, un jeu initial de 7*s*, 3*p* [17] contracté en 4*s*, 2*p*; pour S, un jeu initial de 10*s*, 6*p* [17] contracté en 6*s*, 4*p* avec une fonction 3*d* additionnelle d'exposant 0.60; pour Se un jeu initial de 12*s*, 8*p*, 5*d* [18] contracté en 8*s*, 6*p*, 3*d*. Le Tableau 3

TABLEAU 3
ENERGIE ET LOCALISATION DES DEUX PLUS HAUTES ORBITALES MOLECULAIRES OCCUPEES ET DE LA PLUS BASSE ORBITALE MOLECULAIRE NON OCCUPEE ET ENERGIE TOTALE DE CO, CS, CSe, AU DISTANCES CORRESPONDANT AU LIGAND LIBRE ET COMPLEXE

	$d(\text{C}-\text{X})$ molécule		$d(\text{C}-\text{X})$ ligand		
	énergies en u.a.	C(%) ^a	énergies en u.a.	C(%) ^a	
CO	2 π	+0.158	76	+0.147	76
	5 σ	-0.547	91	-0.548	89
	1 π	-0.636	25	-0.624	25
	E	-112.567		-112.565	
CS	3 π	+0.077	70	+0.070	71
	2 π	-0.458	26	-0.452	25
	7 σ	-0.460	76	-0.462	73
	E	-434.806		-434.802	
CSe	5 π	+0.063	68	+0.051	70
	4 π	-0.421	25	-0.410	24
	12 σ	-0.442	69	-0.444	66
	E	-2436.525		-2436.521	

^a Localisation en % sur l'atome de carbone.

TABLEAU 4
ENERGIES ELECTRONIQUES BICENTRIQUES EN U.A.

	I. Géométrie standard	I. Géométrie expérimentale	II. Géométrie expérimentale
Cr-C(O)	-0.709; -0.709	-0.722; -0.707	-0.663; -0.646
Cr-C(X)	-0.708	-0.693	-0.860
Cr-C(4)	-0.204	-0.208	-0.199
Cr-C(5)	-0.242	-0.244	-0.227
Cr-C(6)	-0.203	-0.208	-0.194
Cr-C(7)	-0.241	-0.237	-0.207
Cr-C(8)	-0.204	-0.207	-0.185
Cr-C(9)	-0.229	-0.253	-0.210
C-O	-2.568; -2.563	-2.537; -2.563	-2.608; -2.585
C-X	-2.565	-2.592	-2.393

TABLEAU 5
CHARGES ATOMIQUES

	Ligande libre	Composé I	Composé II
C ₆ H ₅	+0.03	+0.06	+0.11
CO ₂ CH ₃	-0.03	+0.00	+0.07
CO		-0.14; -0.13	-0.02; -0.05
CX		-0.12	-0.64
Cr		+0.46	+0.54

indique la localisation et les énergies des deux plus hautes orbitales moléculaires occupées et de la plus basse non occupée.

Des calculs théoriques ont été effectués sur les complexes I et II à l'aide de la méthode CNDO/2 utilisant le formalisme de Labarre et al. [19]. Afin de ne pas introduire d'effets artificiels dus aux longueurs de liaison, les calculs ont été effectués pour I à la fois sur la géométrie expérimentale et sur une géométrie "idéale" dans laquelle le trépied Cr(CO)₃ présente la symétrie C_{3v} et le cycle arénique la symétrie D_{6h}. La comparaison entre les énergies électroniques bicentriques obtenues dans les deux calculs (Tableau 4) ne faisant apparaître que de faibles différences, nous n'avons effectué le calcul sur le dérivé II que pour la géométrie expérimentale. Les charges atomiques calculées pour le ligand libre et pour les complexes I et II sont données dans le Tableau 5.

Discussion

L'examen des résultats concernant les calculs ab initio sur les ligands CO, CS, CSe permet les remarques suivantes: (a) L'énergie de la plus basse orbitale vacante π , antiliante, qui est impliquée dans le retour π Cr \rightarrow ligand, décroît lorsqu'on passe de l'oxygène au sélénium, la localisation préférentielle sur l'atome de carbone variant peu. Le pouvoir accepteur π des ligands augmente donc lorsqu'on passe de CO à CSe. (b) L'énergie de la plus haute orbitale σ occupée, antiliante, qui est impliquée dans la liaison σ ligand \rightarrow Cr, s'accroît lorsqu'on passe de l'oxygène au sélénium. Le pouvoir donneur σ augmente donc lorsqu'on passe de

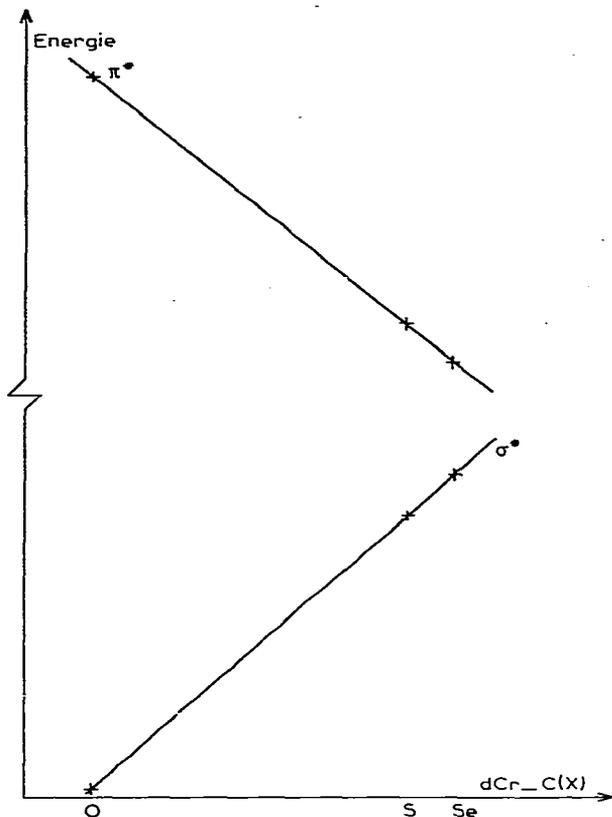


Fig. 2. Energie des niveaux σ^* et π^* de CX (X = O, S, Se) en fonction de la distance Cr-C(X) dans $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$.

CO à CSe. Cette augmentation est cependant tempérée par le fait que la localisation préférentielle sur l'atome de carbone décroît sensiblement lorsqu'on passe de l'oxygène au sélénium.

Le pouvoir liant augmente donc de CO à CSe, l'augmentation étant plus importante entre CO et CS. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Richards [1] sur CO et CS.

Si on étudie maintenant le ligand complexé on constate au niveau du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CX}$: (a) une diminution de la longueur de liaison Cr-C(X) ainsi qu'une augmentation de la constante de force correspondante lorsque X passe de O à Se, en accord avec l'augmentation du pouvoir liant que nous avons discuté précédemment; les droites de corrélation entre les distances Cr-C(X) et les énergies des niveaux π^* vacants et σ^* occupés (Fig. 2) confirment ce résultat; (b) une diminution de la force des liaisons Cr-C(O) (Tableaux 1 et 2) lorsqu'on passe de I à III accompagnée d'une augmentation de la force des liaisons C-O. L'analyse CNDO des charges atomiques (Tableau 5) indique que cet affaiblissement de liaisons Cr-C(O) dans II et III s'accompagne d'une diminution des densités électroniques au niveau de l'atome de chrome, des deux carbonyles et du cycle benzénique.

Dans le composé I les trois groupements CO ne sont pas équivalents; ainsi celui situé en position CX est plus faiblement lié à l'atome de chrome que les deux autres, la distance Cr—C(X) (X = O) étant significativement plus longue que la moyenne des distances Cr—C(O) au seuil de probabilité de 4%. Ceci est nettement confirmé par les valeurs des constantes de force et indices de liaison résultant du calcul de vibration. Le calcul CNDO des énergies bicentriques (Tableau 4) retrouve cette non équivalence des trois carbonyles dans la géométrie expérimentale mais pas dans la géométrie "idéale"; il faut donc chercher une interprétation due aux interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène, interactions mobilisant une partie de la densité électronique du carbonyle situé en position CX au détriment de la liaison Cr—C correspondante.

Enfin, lorsque X passe de O à S puis Se on remarque un accroissement de l'angle C(O)—Cr—C(O) et une diminution des angles C(O)—Cr—C(X). Ceci peut s'interpréter comme un accroissement du caractère d de la liaison Cr—C(X) (dû au caractère plus électroaccepteur de CS et CSe), et corrélativement d'un accroissement du caractère s des liaisons Cr—CO.

En ce qui concerne le fragment $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}$, le ligand benzoate de méthyle est pratiquement plan pour les trois composés, les atomes C(4) et C(9) s'écartant toujours significativement du plan en sens inverse mais d'une valeur inférieure à 0.02 Å. Les deux liaisons C—C situées en α du groupement ester sont les plus longues du cycle et forment un angle significativement inférieur à 120° ; ceci caractérise la conjugaison avec la fonction ester qui est mise également en évidence par les calculs du champ de force [12].

Parallèlement à l'affaiblissement des liaisons Cr—C(O) lorsqu'on passe de I à III, on constate, au vu des distances Cr—cycle (Tableau 1) un affaiblissement identique de la liaison Cr—cycle. L'observation des constantes de force $\nu(\text{Cr—cycle})$ (Tableau 2) confirme cet affaiblissement pour III mais non pour II.

Toutefois le résultat essentiel concerne la non équivalence des distances Cr—C(cycle); ainsi on remarque que: pour le dérivé I, les distances Cr—C(4) et Cr—C(8), égales entre-elles, sont significativement supérieures à la valeur moyenne Cr—C(cycle) au seuil de probabilité de 1%; pour le dérivé II, ces deux mêmes distances restent supérieures à la valeur moyenne, mais la distance Cr—C(8) située en *trans* par rapport au ligand CS est significativement supérieure à Cr—C(4), alors que la distance Cr—C(5) située en *cis* du ligand CS est significativement inférieure à la moyenne; pour le dérivé III on observe la même tendance mais de façon moins nette étant donné la valeur des écarts-types.

Cette disparité des "liaisons" Cr—C(cycle) se retrouve au niveau des énergies électroniques bicentriques calculées par CNDO. Ainsi dans I, les liaisons Cr—C(cycle) correspondant aux atomes de carbone en position *cis* par rapport aux carbonyles, sont plus stabilisées énergétiquement que les trois autres. La même remarque peut se faire pour II, mais dans ce cas la "liaison" Cr—C(8) se trouve plus particulièrement déstabilisée, et la "liaison" Cr—C(5) plus particulièrement stabilisée. Ainsi, la disparité dans les termes d'énergie biélectronique pour I et II est cohérente avec l'observation des distances Cr—C(cycle), à l'exception toutefois des distances Cr—C(6), plus courtes, qui correspondent à des énergies biélectroniques supérieures. Ce raccourcissement des distances Cr—C(6) doit s'interpréter, non par un effet de "force de liaison", mais par un glissement du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CX})$ en direction de C(6) dû à l'effet électro-attracteur du groupe-

ment ester qui déplace le centre de gravité de la densité électronique du cycle dans la même direction. Ainsi, en projection dans le plan moyen du noyau benzénique, l'atome de chrome s'écarte du centre de gravité des six atomes de carbone d'une distance de 0.013 Å en direction de C(6).

Enfin l'étude des transferts électroniques entre le cycle substitué et le trépied via l'atome de chrome peut se résumer pour le composé I par un transfert global π Cr \rightarrow cycle de 0.38 électron (résultant principalement d'une augmentation de population $p\pi$ des atomes de carbone du cycle en position *trans* par rapport aux carbonyles) et un transfert global σ cycle \rightarrow Cr de 0.32 électrons, alors que pour le composé II le transfert global π Cr \rightarrow cycle n'est que de 0.12 électron et le transfert σ cycle \rightarrow Cr est de 0.30 électron. Le greffon Cr(CO)₂(CS) se comporte donc comme globalement plus électro-attracteur que Cr(CO)₃.

Conclusion

Les résultats expérimentaux structuraux et spectroscopiques sont en très bon accord avec les prévisions théoriques établies sur les molécules CX (X = O, S, Se), à savoir: lorsque X passe de O à Se, le ligand CX devient plus fortement lié et plus électro-attracteur, ceci parce qu'il devient meilleur donneur σ et surtout meilleur accepteur π ; la différence entre CS et CSe étant beaucoup plus faible qu'entre CO et CS. A titre de comparaison, nous avons fait figurer dans le Tableau 1 les principales caractéristiques structurales de CH₃CO₂(C₆H₅)Cr(CO)₂PPh₃ [23] dont nous avons également relevé le spectre de vibration [25]. La substitution de CO par PPh₃ entraîne au niveau des liaisons Cr—C(O) et Cr—cycle et de la déformation angulaire du trépied un effet inverse de celui observé par une substitution par CS ou CSe.

Les résultats structuraux et les calculs CNDO correspondant aux molécules CH₃CO₂(C₆H₅)Cr(CO)₂CX (X = O, S) ne sont pas en accord avec le schéma classique d'une coordination "octaédrique" du chrome, semblant indiquer un "effet *cis*" des ligands CO et CS.

Bibliographie

- 1 W.G. Richard, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 257.
- 2 I.S. Butler et A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 161.
- 3 A. Efraty, M.A. Huang et G.A. Weston, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2796.
- 4 I.S. Butler et D.A. Johansson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 701.
- 5 D.L. Lichtenberger et R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2015.
- 6 G. Simmonneaux, G. Jaouen, R. Dabard et P. Guenot, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 231.
- 7 I.S. Butler, D. Cozak et S.R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1975) 103.
- 8 J.Y. Saillard, G. Leborgne et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 409.
- 9 J.Y. Saillard et D. Grandjean, *Acta Cryst. B*, 32 (1976) 2285.
- 10 J.Y. Saillard et D. Grandjean, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 3772.
- 11 En préparation.
- 12 P. Caillet, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 481.
- 13 P. Caillet, *C.R. Acad. Sci. sér. C*, 281 (1975) 1057.
- 14 P. Caillet et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) 223.
- 15 H. Siebert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 275 (1954) 225.
- 16 D.B. Neumann et al., Q.C.P.E. 199, Quantum Chemistry Program Exchange, Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN.
- 17 B. Roos et P. Siegbahn, *Theoret. Chim. Acta*, 17 (1970) 209.
- 18 J.M. Lehn, G. Wipff et J. Demuyneck, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1977) 1239.
- 19 A. Serafini, J.M. Savariault, J.F. Labarre et P. Cassoux, *Theoret. Chim. Acta*, 36 (1976) 241.

- 20 G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 377.
- 21 B.W.S. Kolthammer et P. Legzdins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2247.
- 22 T.J. Greenhough, B.Q.S. Kolthammer, P. Legzdins et J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23** (1978) 1036.
- 23 W.G. Andrianov, Y.T. Struckov, N.K. Baranetzaya, V.N. Setkina et D.N. Kursanof, *J. Organometal. Chem.*, **101** (1975) 209.
- 24 L.H. Jones, R.S. Mac Dowell et M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2349.
- 25 P. Le Maux, G. Simonneaux, P. Caillet et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, **2** (1979) C1.